

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10182885 A**(43) Date of publication of application: **07 . 07 . 98**

(51) Int. Cl.

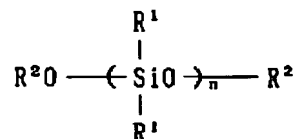
C08L 21/00
C08K 5/54
(21) Application number: **08348548**(22) Date of filing: **26 . 12 . 96**(71) Applicant: **YOKOHAMA RUBBER CO
LTD:THE**(72) Inventor: **ISHIKAWA KAZUNORI
YATSUYANAGI CHIKASHI**(54) **SILICA-LOADED RUBBER COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rubber compsn. improved in processibility by incorporating an alkoxysilane, a sulfur-contg. silane coupling agent, and if necessary a silanol condensation catalyst into a silica-loaded rubber.

SOLUTION: 100 pts.wt. rubber component comprising a natural and/or a synthetic rubber, 5-150 pts.wt. silica, an alkoxysilane represented by the formula (wherein R¹ is methyl, vinyl, or phenyl; R² is a 1-6C hydrocarbon group, etc.; and n is 1-6) in an amt. of 1-40wt.% of silica, a sulfur-contg. silane coupling agent (e.g. bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide) in an amt. of 0.5-40wt.% of silica, if necessary a silanol condensation catalyst (e.g. dibutyltin dilaurate) in an amt. of up to 50wt.% of the silane coupling agent, and suitable amts. of a filler, a vulcanizing agent, an accelerator, oils, an antioxidant, etc., are compounded to give the objective compsn.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182885

(43) 公開日 平成10年(1998) 7 月 7 日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 21/00

C 0 8 K 5/54

C 0 8 K 5/54

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-348548

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 12 月 26 日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋 5 丁目 36 番 11 号

(72) 発明者 石川 和憲

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 八柳 史

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 シリカ配合ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 シリカ配合加硫性ゴム組成物の特性を実質的に損なうことなく、シリカ配合ゴム組成物の加工性を改良する。

【解決手段】 シリカを配合したゴム組成物において、式 (I) : で表わされるアルコキシシラン (I) および硫黄含有シランカップリング剤を含んでなるシリカ含有ゴム組成物。

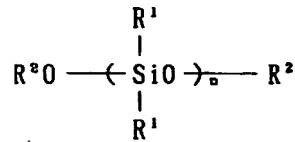
【化 1】



(式中、R¹ はメチル、ビニル又はフェニル基を示し、R² は炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基又はエーテル結合含有炭化水素基を示し、n は 1 ～ 6 である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカを配合したゴム組成物において、式(1)：で表わされるアルコキシシラン(1)および*



(式中、R¹はメチル、ビニル又はフェニル基を示し、R²は炭素数1～6の炭化水素基又はエーテル結合含有炭化水素基を示し、nは1～6である。)

【請求項2】 シランカップリング剤の50重量%以下の量でシラノール縮合触媒をさらに含む請求項1に記載のゴム組成物。

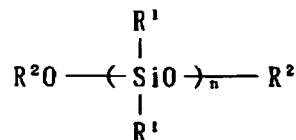
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシリカ配合ゴム組成物に関し、更に詳しくは未加硫時の加工性を改良した、加硫可能なシリカ配合ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来からカーボンブラック、炭酸カルシウム、アルミナ、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、シリカ、タルク、クレイ、ケイ藻土、雲母などの充填剤が各種ゴムに使われている。これらの充填剤は無機物質であったり、その表面に極性基を有している物質であったりするため、充填剤の配合によってゴムとの混合ままとまりの低下が起るという問題があった。これらの充填剤の中で、ケイ素含有充填剤、特にシリカを配合したゴム組成物は、例えば低発熱性で耐摩耗性などに優れたタイヤトレッド用ゴム組成物として使用されている。しかしながら、シリカを配合したタイヤトレッドは転動抵抗が低く、湿潤路のグリップ性は良いが、タイヤ製造工程において未加硫配合物の粘度上昇、加硫遅延、混合ままとまりの低下などの現象が起り、加工性に劣る



(式中、R¹はメチル、ビニル又はフェニル基を示し、R²は炭素数1～6の炭化水素基又はエーテル結合含有炭化水素基を示し、nは1～6である。)

【0006】本発明の好ましい態様に従えば、前記ゴム組成物中に、シランカップリング剤の配合量が50重量%以下のシラノール縮合触媒を更に含むシリカ配合ゴム組成物が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成及び作用効果について詳しく説明する。前述の如く、シリカはゴムの物性向上に貢献しているが、その表面に極性基を有して

* 硫黄含有シランカップリング剤を含んでなるシリカ含有ゴム組成物。

【化1】

(1)

※という問題があった。かかる問題を解決すべく、従来から種々の提案があるが、いずれも実用上満足のいくまでには到っていないのが実情である。

【0003】前記した提案としては、ジエチレングリコールや脂肪酸を添加したり(例えばゴム工業便覧<第四版>、517～518頁、平成6年発行参照)、カルボン酸金属塩を添加したり(例えばTire Technology International 1995、107～108頁参照)、シリカを予じめシリコーンオイルで処理したり(例えば特開平6-248116号公報参照)することなどがあるが、前述の如く、いずれも実用上充分な方法とは言えない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、前述の従来技術の問題点を排除して、シリカ配合加硫性ゴム組成物の特性、例えば低発熱性や耐摩耗性などの特性を実質的に損なうことなく、未加硫ゴム組成物の加工性が改良されたシリカ配合加硫性ゴム組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、シリカを配合したゴム組成物において、式(1)：で表わされるアルコキシシラン(1)および硫黄含有シランカップリング剤を含んでなるシリカ含有ゴム組成物が提供される。

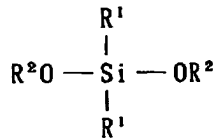
【化2】

(1)

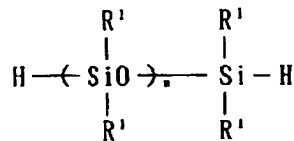
いる物質であるため、ゴムとの混合ままとまりが低下し、加工性が劣るという問題があった。特に、含水シリカ等のシリカを配合したタイヤトレッドの加硫物性は良好であるが、未加硫時の加工性に劣るという欠点があった。本発明者らの知見によれば、これはシリカ表面に存在するシラノール基(≡Si-OH)に起因し、シラノール基の凝集力によりシリカ配合ゴム組成物中で構造体が生成して粘度が上昇したり、シラノール基の極性により加硫促進剤などが吸着されて加硫が遅延したり、非極性ゴムとの相溶性が十分でないために混合のままとまりが低下したりする現象のために、未加硫組成物の加工性が低下

するのである。更に、シリカ配合ゴム組成物には、ゴムへの補強のために、シランカップリング剤が併用されることが多いが、シリカ粒子の内腔にもシラノール基が存在し、これがシランカップリング剤と反応してシランカップリング剤を損失させ、補強効果が低下するため多量のシランカップリング剤を配合しなければならないという問題があった。従来技術におけるように、これにジエチレングリコールなどの極性物質を添加すると、加硫促進剤などの極性配合剤が吸着される現象はある程度防止できるが、完全には防止できず、シランカップリング剤などのシリカ粒子と化学結合する物質が内腔に結合するのを防止することもできなかった。

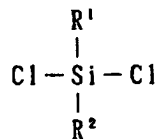
【0008】然るに、本発明に従えば、前記式(I)のアルコキシシランをシリカ配合ゴム組成物中に配合することによってアルコキシシリル基がシリカのシラノール基と反応して、シリカの表面を覆うので、従来技術の問題点を悉く解決して、極性基の凝集力や極性によって生ずる未加硫物の粘度上昇や加硫促進剤などの極性添加剤やシランカップリング剤などの無駄な消費を効果的に抑えることができる。



【0013】(式中、 R^1 及び R^2 は前記定義の通りである。)のメトキシ基を加水分解、縮合して合成するか又は式(III)：



【0015】(式中、 R^1 及び n は前記定義の通りである。)の水素基とアルコールを触媒存在下反応させることにより合成するか又は式(IV)：



【0017】(式中、 R^1 及び R^2 は前記定義の通りである。)のクロロ基を水の存在下にアルコールと反応させることにより合成することができる。

【0018】前記アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノールなどがあげられ、更にエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなど酸素原子を有するアルコールも例示することができる。

【0019】更に前記触媒としては、塩化白金酸、白金

*【0009】本発明に従って、ゴム組成物中に配合されるシリカには特に限定はなく、従来から一般的に使用されているシリカを用いることができるが、具体的には湿式、疎水性シリカが例示される。

【0010】本発明に従ってシリカ配合ゴム組成物中に配合されるアルコキシシラン(I)は、前述の如く、シラノール基と反応するアルコキシシリル基を有し、シリカの表面を覆って潤滑効果を示すこれらのアルコキシシランは重合を伴いながらシリカの表面と反応するものと思われる。従って、1分子中のアルコキシ基としては2つが好ましく、1つでは重合せず、3つ以上ではゲル化してしまう。又、 n は1~6が好ましく、6を超えるとシリカとの結合が弱くなるので好ましくない。かかるアルコキシシランは公知物質であり、市販あるいは例えば一般的には以下のようにして製造することができる。

【0011】本発明で用いるアルコキシシラン(I)は、市販されている式(II)：

【0012】
【化3】

*20

(II)

※【0014】
【化4】

(III)

★【0016】
【化5】

(V)

—エーテル錯体、白金—オレフィン錯体、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ が例示できる。

【0020】本発明において使用されるアルコキシシランの配合量はゴム組成物中のシリカ重量に対し、好ましくは100重量%以下、特に好ましくは1~40重量%である。アルコキシシランの配合量が少な過ぎると所望の効果が得られず、逆に多過ぎるとシリカと結合しないアルコキシシランが加硫物からしみ出す場合があるので

好ましくない。

【0021】またシリカの配合量は特に限定されないがゴム100重量部に対し、5～150重量部とするのが好ましく、更に好ましくは20～120重量部である。本発明に係るシリカ配合ゴム組成物に主成分として配合されるゴムは従来から各種ゴム組成物に一般的に配合されている任意のゴム、例えば天然ゴム(NR)、ポリイソプレンゴム(IR)、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、各種ポリブタジエンゴム(BR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)などのジエン系ゴムやエ*

*チレン-プロピレン共重合体ゴム(EPR, EPDM)などを単独又は任意のブレンドとして使用することができる。

【0022】本発明において使用される硫黄含有シランカップリング剤は従来からシリカと併用される任意のシランカップリング剤とすることができ、典型例としては下記表Iに示したものをあげることができる。このうち、ビス-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]テトラスルフィドが加工性の面から最も好ましい。

【0023】

【表1】

表 I

化 合 物 名	構 造 式
3-トリメトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイル-テトラスルフィド	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{S}_4\text{CN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{ } \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$
トリメトキシシリルプロピル-メルカプトベンゾチアゾールテトラスルフィド	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{S}_4 - \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$
トリエトキシシリルプロピル-メタクリレート-モノスルフィド	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{S} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} - \text{CH}_3$
ジメトキシメチルシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイル-テトラスルフィド	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_4\text{CN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{ } \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$
3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
ビス-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]テトラスルフィド	$[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_4$

【0024】本発明に係る加硫性ゴム組成物にシランカップリング剤を配合した場合、従来に比し、シランカップリング剤の使用量を少なくすることができ、耐摩耗性を更に改良することができる。本発明におけるシランカップリング剤の好ましい使用量は組成物中のシリカの配合量に対し、40重量%以下、更に好ましくは0.5～40重量%、特に好ましくは1～20重量%である。シランカップリング剤の配合量が少な過ぎると所望の効果が得られにくくなり、逆に多過ぎると混合や押出工程での焼け(スコーチ)が生じやすくなるおそれがあるので好ましくない。

【0025】本発明に係るゴム組成物は、さらにシラノール縮合触媒を含むことができる。本発明において使用

されるシラノール縮合触媒としては、スズ系、チタン系、アミン系があげられる。具体的にはジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズ、テトライソプロポキシチタン、チタンアセチルアセトネート、トリブチルアミン、ステアрилジメチルアミンなどが例示される。

【0026】本発明に係るゴム組成物には、前記した必須成分に加えて、カーボンブラックなどの充填剤、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑性剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で混練、加硫して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量も本発明の目的に反しない限

り、従来の一般的な配合量とすることができる。

【0027】

【実施例】以下、実施例及び比較例に従って、本発明を更に詳しく説明するが、本発明の技術的範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0028】以下の標準例、実施例及び比較例の各例の配合に用いた他の配合成分は以下の市販品を用いた。

天然ゴム：RSS #1

SBR：ニポールNS116（日本ゼオン）

シリカ：ニブシルAQ（日本シリカ）

シランカップリング剤：Si69（デクサ）（化学名：ビス-〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕テトラスルフィド）

カーボンブラック：シーストKH（東海カーボン）

【0029】酸化亜鉛：亜鉛華3号

ステアリン酸：工業用ステアリン酸

老化防止剤6C：N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン

粉末硫黄：5%油処理の粉末硫黄

加硫促進剤CZ：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

【0030】サンプルの調製

加硫促進剤と硫黄を除く成分を1.8リットルの密閉型*

*ミキサーで3～5分間混練し、 $165 \pm 5^\circ\text{C}$ に達したときに放出したマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を8インチのオープンロール混練し、ゴム組成物を得た。得られたゴム組成物の未加硫物性を測定した。次に、この組成物を $15 \times 15 \times 0.2\text{cm}$ の金型中で 160°C で20分間プレス加硫して目的とする試験片（ゴムシート）を調製し、加硫物性を評価した。

【0031】各例において得られた組成物の未加硫物性及び加硫物性の試験方法は以下の通りである。

10 未加硫物性

1) ムーニー粘度：JIS K 6300に基づき 100°C にて測定した。

2) 加硫速度：JIS K 6300に基づき 160°C にて95%加硫度に達する時間（分）を測定した。

3) スクーチ時間：JIS K 6300に基づき 125°C にて粘度が5ポイント上昇する時間（分）を測定した。

【0032】加硫物性

1) 300%変形応力、破断強度、破断伸度：JIS K 6251（ダンベル状3号形）に準拠して測定

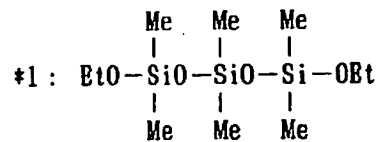
【0033】得られた結果を表IIに示す。

【0034】

【表2】

表II

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
配合 (重量部)					
天然ゴム	50	50	50	50	50
SBR	50	50	50	50	50
シリカ	50	50	50	50	50
シランカップリング剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ジメチルジエトキシシラン	2.5	4	—	—	2.5
ジメチルジメトキシシラン	—	—	2.5	4	—
アルコキシシロキサン ^{*1}	—	—	—	—	—
テトライソプロポキシチタン	—	—	—	—	0.5
ジエチレングリコール	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
カーボンブラック					
酸化亜鉛	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1
老化防止剤 6 C	1	1	1	1	1
粉末硫黄	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
加硫促進剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
未加硫物性					
ムーニー粘度	84.4	83.2	84.6	83	84.2
加硫速度 (分)	18.8	19	18.4	19.8	18.8
スコーチ時間 (分)	20.2	20	19.4	19.4	20.2
加硫物性					
300 %変形応力 (MPa)	10.7	10.9	10.5	10.6	11.1
破断強度 (MPa)	21.1	21.5	22.0	21.4	22.7
破断伸度 (%)	489	524	512	475	447

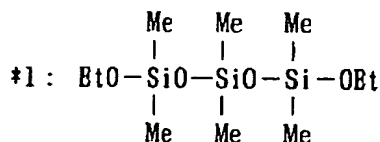


【0035】

【表3】

表II (つづき)

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1
配合 (重量部)				
天然ゴム	50	50	50	50
SBR	50	50	50	50
シリカ	50	50	50	50
シランカップリング剤	2.5	2.5	2.5	5
ジメチルジエトキシシラン	2.5	2.5	—	—
ジメチルジメトキシシラン	—	—	—	—
アルコキシシロキサン ^{*1}	—	—	2.5	—
テトライソプロポキシチタン	0.75	1	—	—
ジエチレングリコール	2.5	2.5	2.5	2.5
カーボンブラック				
酸化亜鉛	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1
老化防止剤 6 C	1	1	1	1
粉末硫黄	2.1	2.1	2.1	2.1
加硫促進剤	2.5	2.5	2.5	2.5
未加硫物性				
ムーニー粘度	82	83.2	82.2	95.2
加硫速度 (分)	18.4	18.6	18.6	24
スコーチ時間 (分)	21.4	20.6	20.2	19.1
加硫物性				
300 %変形応力 (MPa)	11.4	11.5	11.0	11.3
破断強度 (MPa)	23.4	22.2	23.0	22.3
破断伸度 (%)	453	462	581	476



【0036】

【発明の効果】表IIの結果に示すように、本発明に従ってシリカ、アルコキシシラン及び硫黄含有シランカップリング剤を配合した実施例1～8では、アルコキシシランを配合しない比較例1に比べて、ムーニー粘度が低く、加硫時間が短く、またスコーチ時間が長く、加工性*40

*の改良効果が認められた、一方加硫物性についても、シランカップリング剤を半減しても、同等の性能が得られた。またシラノール縮合触媒を配合した例ではアルコキシシランとシラノールの反応が促進したものと思われ、高い破断強度の加硫物性が得られた。